

PCT/KR01/2262

RO/KR 26.12.2001

#2

REC'D 22 JAN 2002

WIPO

PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 특허출원 2001년 제 31959 호
Application Number PATENT-2001-0031959

출원 년 월 일 : 2001년 06월 08일
Date of Application JUN 08, 2001

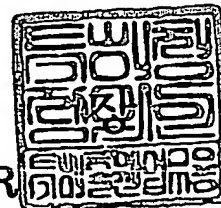
출원 인 : 제일모직주식회사
Applicant(s) CHEIL INDUSTRIES INC.



2001 년 12 월 26 일

특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2001.06.08
【발명의 명칭】	난연성 열가소성 수지조성물
【발명의 영문명칭】	Flame Retardant Thermoplastic Resin Composition
【출원인】	
【명칭】	제일모직 주식회사
【출원인코드】	1-1998-003453-2
【대리인】	
【성명】	최덕규
【대리인코드】	9-1998-000567-3
【포괄위임등록번호】	1999-003782-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	양재호
【성명의 영문표기】	YANG, Jae Ho
【주민등록번호】	681209-1930818
【우편번호】	435-040
【주소】	경기도 군포시 산본동 1119 한양백두아파트 981-1205
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	홍상현
【성명의 영문표기】	HONG, Sang Hyun
【주민등록번호】	710117-1018127
【우편번호】	435-753
【주소】	경기도 군포시 수리동 설악아파트 857-704
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이규철
【성명의 영문표기】	LEE, Gyu Chul
【주민등록번호】	620103-1231719
【우편번호】	440-330

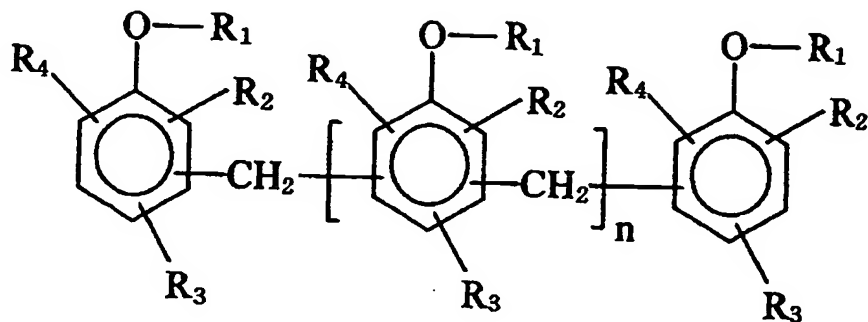
【주소】	경기도 수원시 장안구 천천동 333 주공아파트 150-106
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장영길
【성명의 영문표기】	JANG, Young Gil
【주민등록번호】	720914-1447025
【우편번호】	156-093
【주소】	서울특별시 동작구 사당3동 141-94
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	배수화
【성명의 영문표기】	BAE, Su Hak
【주민등록번호】	710812-1011410
【우편번호】	133-112
【주소】	서울특별시 성동구 성수1가2동 707 현대아파트 101-810
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조 의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인 최덕규 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	7 면 7,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	7 항 333,000 원
【합계】	369,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명의 난연성 열가소성 수지 조성물은 (A) 열가소성 수지 100 중량부, (B) 하기식 1로 표시되는 페놀수지 유도체 0.1-100 중량부, 및 (C) 인계 화합물 1-50 중량부로 이루어진다:

[화학식1]



상기식에서 R₁은 C₁-C₃₄ 사이의 알킬기, 아릴기 또는 알킬기가 치환된 아릴기; 또는 산소(O), 질소(N), 인(P), 황(S) 등이 포함된 알킬기, 아릴기 또는 알킬기가 치환된 아릴기이고, R₂, R₃, R₄는 서로 독립적으로 수소; C₁-C₃₄ 사이의 알킬기, 아릴기 또는 알킬기가 치환된 아릴기; 또는 산소(O), 질소(N), 인(P), 황(S) 등이 포함된 알킬기, 아릴기, 알킬기가 치환된 아릴기이며, n은 1-10,000 사이이며, 기계적 물성 및 가공성을 고려하여 1-300 정도를 사용하는 것이 바람직하다.

010031959

출력 일자: 2002/1/12

【색인어】

난연성, 열가소성 수지 조성물, 페놀수지 유도체, 인계화합물

【명세서】

【발명의 명칭】

난연성 열가소성 수지조성물{Flame Retardant Thermoplastic Resin
Composition}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 발명의 분야

<2> 본 발명은 난연성 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 열가소성 수지를 기초수지로 하고 차르(char) 생성 능력이 우수한 페놀수지 유도체를 인계 화합물 난연제와 함께 사용함으로써 수지의 종류에 관계없이 우수한 난연성을 갖는 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

<3> 발명의 배경

<4> 열가소성 수지에 난연성을 부여하는 가장 잘 알려진 방법은 할로겐계 난연제를 첨가하여 난연성을 부여하는 것이다. 미국특허 제4,983,658호 및 제4,883,835호에서는 할로젠 함유 화합물을 난연제로 사용한 예가 개시되어 있다. 할로겐계 난연제는 수지의 종류에 관계없이 우수한 난연성을 발휘하지만 가공시 부식성 가스의 발생으로 인하여 금형 등 가공기기의 부식을 유발하며 연소시에는

다이옥신, 퓨란, 할로젠화 수소 가스등 유독성 가스를 발생시킬 위험이 있다. 따라서 할로젠계 난연제를 함유하지 않은 수지에 대한 수요가 최근 급격히 확대되고 있다.

- ㉞ 할로젠계 난연제를 사용하지 않고 난연성을 부여하기 위한 기술로 현재 가장 보편적인 것은 인산 에스테르계 난연제를 사용하는 것이다. 그러나, 인계 에스테르계 난연제는 할로젠계 난연제에 비하여 상대적으로 난연성이 저하되며, 또한 연소시 차르(char) 생성량이 많은 일부 열가소성 수지에만 적용 가능한 단점이 있다.
- ㉞ 대부분의 열가소성 수지는 연소시 차르가 생성되지 않기 때문에 인계 난연제를 사용하여서는 충분한 정도의 난연성을 부여할 수 없다. 이와 같은 인계 난연제의 적용상의 단점을 해소하기 위한 방법으로 연소시 차르 생성량이 많은 물질을 열가소성 수지에 첨가하여 난연성을 부여하는 방법이 연구되고 있다.
- ㉞ 이러한 용도로 차르 생성량이 많은 페놀 수지를 첨가하는 방법에 대한 연구가 많이 진행되어 왔으나 페놀 수지의 취약한 내후성으로 인한 빛에 의한 변색의 문제와 페놀 수지의 매우 큰 극성으로 인한 다른 고분자 수지와의 상용성 문제로 인하여 적용에 한계가 있다.
- ㉞ 이에 대하여, 본 발명자들은 상기 문제점을 극복하기 위하여 열가소성 수지, 인계 화합물 난연제로 이루어진 수지 조성물에 페놀수지 유도체를 첨가함으로써, 페놀수지 사용으로 인해 발생하는 빛에 의한 변색문제 및 다른 고분자 수지와의 상용성 문제를 해결함과 동시에 차르 생성량을 높인 난연성 열가소성 수지 조성물을 개발하기에 이른 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <9> 본 발명의 목적은 기초수지로 사용되는 열가소성 수지의 종류에 관계없이 난연성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- <10> 본 발명의 다른 목적은 빛에 의한 변색 및 다른 고분자 수지와와의 상용성 문제가 발생하지 않는 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- <11> 본 발명의 또 다른 목적은 가공 및 연소시 다이옥신, 퓨란 또는 할로젠화 수소 gas와 같은 유독성 가스를 발생하지 않는 열가소성 수지조성물을 제공하기 위한 것이다.
- <12> 본 발명의 상기 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

【발명의 구성 및 작용】

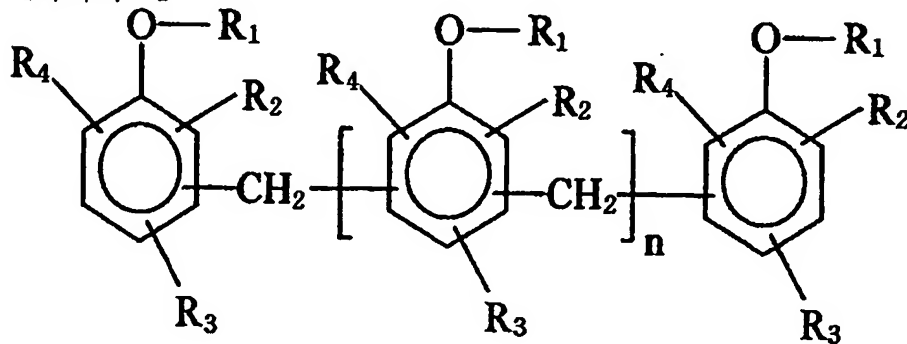
- <13> 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 (A) 열가소성 수지 100 중량부, (B) 상기 열가소성 수지(A) 100 중량부에 대하여 페놀수지 유도체 0.1-100 중량부 및 (C) 상기 열가소성 수지(A) 100 중량부에 대하여 인계 화합물 1-50 중량부로 이루어지며, 이들 각각의 성분에 대한 상세한 설명은 다음과 같다.
- <14> (A) 열가소성 수지
- <15> 본 발명에서 사용되는 열가소성 수지의 종류는 기본적으로 제한이 없다. 상기 열가소성 수지의 구체적인 예는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수

지(ABS 수지), 고무변성 폴리스티렌 수지(HIPS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 수지(ASA 수지), 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 수지 공중합체 수지(MBS 수지), 아크릴로니트릴-에틸아크릴레이트-스티렌 공중합체 수지(AES 수지), 폴리카보네이트 수지(PC), PE(폴리에틸렌), PP(폴리프로필렌), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA) 및 상기 수지들의 공중합체 또는 혼합한 알로이(alloy)를 포함한다.

<16> (B) 페놀 수지 유도체

<17> 본 발명의 페놀수지 유도체는 하기식 1로 표시되며, 기초수지에 차르 형성 능력을 부여하여 난연성을 향상시키기 위하여 첨가한다:

<18> 【화학식 1】



<19> 상기식에서 R₁은 C₁-C₃₄ 사이의 알킬기, 아릴기 또는 알킬기가 치환된 아릴기; 또는 산소(O), 질소(N), 인(P), 황(S) 등이 포함된 알킬기, 아릴기 또는 알

킬기가 치환된 아릴기이고, R_2 , R_3 , R_4 는 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_{34} 사이의 알킬기, 아릴기 또는 알킬기가 치환된 아릴기; 또는 산소(O), 질소(N), 인(P), 황(S) 등이 포함된 알킬기, 아릴기, 알킬기가 치환된 아릴기이며, n 은 1-10,000 사이이며, 기계적 물성 및 가공성을 고려하여 1-300 정도를 사용하는 것이 바람직하다.

<20> 상기 페놀수지 유도체(B)의 대표적인 예로는 o-크레졸 노블락 에폭시 수지, 페놀 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 상기 페놀수지 유도체는 단독으로 또는 혼용하여 사용할 수 있다.

<21> 상기 페놀수지 유도체는 페놀 수지의 극성으로 인한 다른 수지와의 상용성 문제 및 페놀 수지의 내후성 취약에 따른 빛에 의한 변색 문제를 해결할 수 있다.

<22> 본 발명에서 상기 페놀수지 유도체는 기초수지인 열가소성 수지(A) 100 중량부에 대하여 0.1 내지 100 중량부로 사용된다.

<23> (C) 인계 화합물

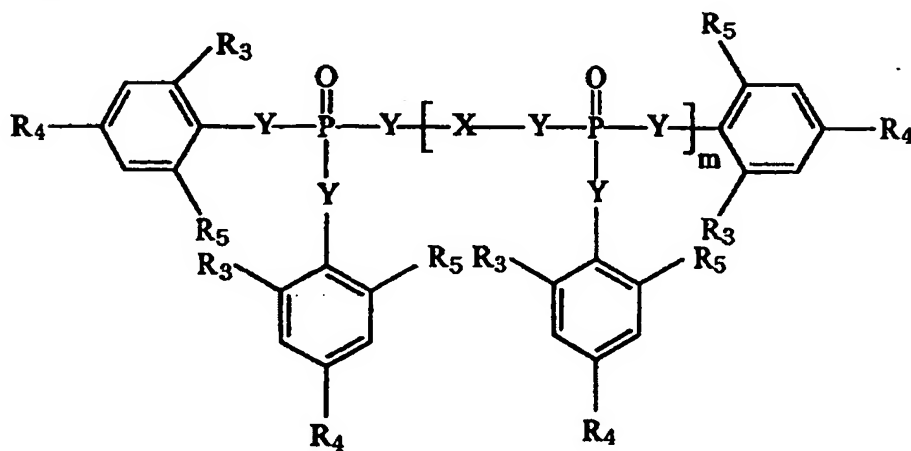
<24> 본 발명에서 사용되는 인계 화합물 난연제는 인산 에스테르계 화합물, 옥사포스포란계 화합물, 카르복시 포스파이닉산 화합물, 인산 에스테르 모폴리드 화합물, 포스파젠 화합물, 포스포아미데이트 화합물 등의 화합물이며 이들 인계 화합물.

은 단독으로 또는 혼용하여 사용할 수 있다. 인계 화합물(C)은 열가소성 수지(A) 100 중량부에 대해서, 1 내지 50 중량부로 사용된다. 인계 화합물 각각에 대한 상세한 설명은 다음과 같다.

<25> 인산 에스테르계 및 포스포아미데이트 화합물

<26> 본 발명에 사용되는 인산 에스테르계 및 포스포아미데이트 화합물은 하기식 2로 표시된다:

<27> 【화학식 2】



<28> 상기식에서 R_3 , R_4 , R_5 는 서로 독립적으로 수소 또는 C_1 - C_4 의 알킬기이고; X 는 C_6 - C_{20} 의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C_6 - C_{20} 의 아릴기로써 레소시놀, 히드로퀴논, 비스페놀-A, 비스페놀-S 등의 디알콜로부터 유도된 것이고; Y 는 산소(O) 또는 질소(N)이며; m 은 0 내지 4이다.

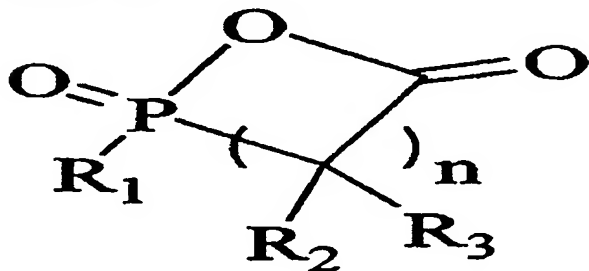
<29> 본 발명에 사용되는 인산 에스테르계 및 포스포아미데이트 화합물 중에서 m 이 0 인 경우로는 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리자이레닐포스페이트, 트리(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4,6-트리메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트, 트리(2,6-디터셔리부틸페닐)포스페이트 등이 있으며, m 이 1인 경우는 레소시놀 비스(디페닐)포스페이트, 레소시놀비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 레소시놀비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트, 하이드로퀴놀비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 하이드로퀴놀비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트 등이 대표적인 예이다.

<30> 이들 인산 에스테르 화합물은 단독 또는 혼합된 형태로 사용 가능하다.

<31> 옥사 포스포란계 화합물

<32> 본 발명에 사용되는 옥사 포스포란계 화합물은 하기식 3으로 표시된다:

<33> [화학식 3]



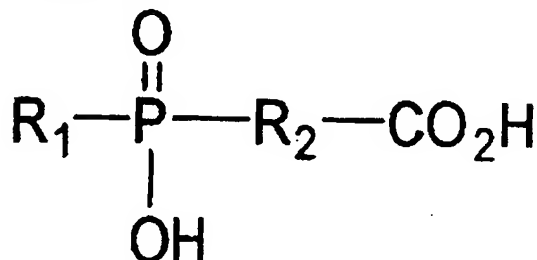
<34> 상기식에서 R_1 은 수소, C_1-C_6 의 알킬기 또는 C_6-C_{15} 의 아릴기이고; R_2, R_3 는 수소 또는 C_1-C_6 의 알킬기이며; n 은 1 내지 3이다.

<35> 대표적인 예로는 2-메틸-2,5-디옥소-1-옥사-2-포스포란과 2-페틸-2,5-디옥소-1-옥사-2-포스포란이 있으며, 이들 옥사 포스포란계 화합물은 단독 또는 혼합된 형태로 사용할 수 있다.

<36> 카르복시 포스파이닉산 화합물

<37> 본 발명에 사용되는 카르복시 포스파이닉산 화합물은 하기식 4로 표시된다:

<38> 【화학식 4】



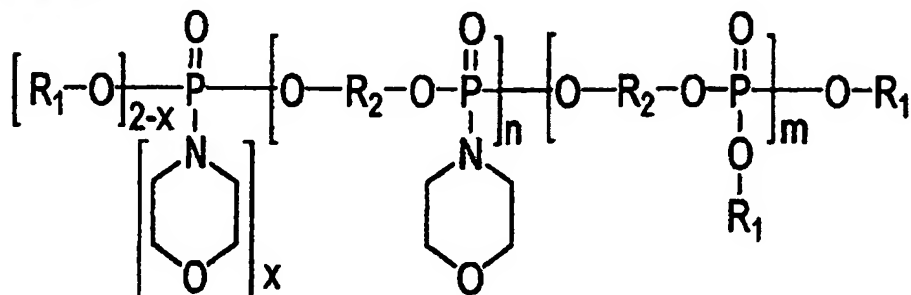
<39> 상기식에서 R₁은 수소, C₁-C₁₂의 알킬기, C₆-C₁₀의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C₇-C₁₅의 아릴기이며; R₂는 C₁-C₁₂의 알킬렌기, 고리구조 알킬렌기, C₆-C₁₂의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 아릴기이다.

<40> 대표적인 예로는 2-카르복시-에틸-메틸-포스파이닉산, 2-카르복시-에틸-페닐-포스파이닉산, 2-카르복시-메틸-페닐-포스파이닉산이 있으며, 이들 카르복시 포스파이닉산 화합물은 단독 또는 혼합된 형태로 사용할 수 있다.

<41> 인산 에스테르 모폴리드 화합물

<42> 본 발명에 사용되는 인산 에스테르 모폴리드 화합물은 하기식 5로 표시된다
:

<43> 【화학식 5】



<44> 상기식에서 x는 1 또는 2이고; R₁은 C₆-C₂₀ 아릴 또는 알킬 치환된 C₆-C₂₀ 아릴기이고; R₂는 C₆-C₃₀ 아릴 또는 알킬 치환된 C₆-C₃₀ 아릴기 유도체이며; n과 m은 각각 수평균 중합도를 나타내며, n+m의 평균값은 0에서 5이다.

<45> 상기식에서 R₁은 페닐기 또는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, sec-부틸, t-부틸, 이소부틸, 이소아밀, t-아밀 등의 알킬기가 치환된 페닐기가 바람직하며, 이중 페닐기 또는 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 t-부틸기가 치환된 페닐기가 더욱 바람직하다. R₂는 레조시놀, 히드로퀴논 또는 비스페놀-A가 바람직하다.

<46> 이들 인산 에스테르 모폴리드 화합물은 단독 또는 혼합된 형태로 사용할 수 있다.

<48> 본 발명에 사용되는 포스파젠 화합물은 하기식 6으로 표시되는 선형 포스파젠 화합물, 하기식 7로 표시되는 환형 포스파젠 화합물 및 이들의 혼합물이다:

$$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{R}_3 - \text{P} = \text{N} - \left[\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{P} = \text{N} \\ | \\ \text{R}_2 \end{array} \right]_k - \text{P} - (\text{R}_3)_4 \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$$

28-14

릴옥시기는 알킬기, 아릴기, 아미노기, 히드록실기, CN 또는 NO₂; 또는 OH 기를 가지는 아릴기 등으로 치환될 수 있다.

<52> 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 상기의 구성성분 외에도 각각의 용도에 따라 적하방지제, 충격보강제, 무기물 첨가제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 안료 또는 염료가 부가될 수 있다. 부가되는 무기물 첨가제로는 석면, 유리섬유, 탈크, 세라믹, 황산염 등이 있으며, 이들은 본 발명의 기초수지(A) 100 중량부에 대하여 0 내지 50 중량부의 범위 내에서 사용될 수 있다.

<53> 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허 청구 범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

<54> 실시예

<55> 하기의 실시예 및 비교실시예에서 사용된 (A) 열가소성 수지, (B) 페놀수지 유도체 및 (C) 인계 화합물의 사양은 다음과 같다.

<56> (A) 열가소성 수지

<57> (a₁) 고무 변성 폴리스티렌 공중합체(High Impact Polystyrene)

<58> 통상의 방법으로 제조한 고무변성 폴리스티렌 수지이며, 고무 함량은 9 중량% 이고, 평균 고무입자의 크기는 1.5 μm 이며, 폴리스티렌의 중량평균 분자량 (M_w)이 220,000인 것을 사용하였다.

<59> (a_2) SAN 그라프트 공중합체 수지

<60> 부타디엔고무 라텍스 고휘분 50 중량부에 스티렌 36 중량부, 아크릴로니트릴 14 중량부 및 탈이온수 150 중량부를 투입하고, 전체 고휘분에 대하여 올레인산 칼륨 1.0 중량부, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.4 중량부, 머캅탄계 연쇄이동제 0.2 중량부, 포도당 0.4 중량부, 황산철 수화물 0.01 중량부, 피로포스페이트 나트륨염 0.3 중량부를 첨가하여 5 시간 동안 75 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서 반응시켜 ABS 그라프트 라텍스를 제조하였다. 생성된 중합체 라텍스에 황산을 수지의 고휘분에 대해 0.4 중량부만큼 투입하고 응고시켜 그라프트 공중합체 수지(g-ABS) 분말을 제조하여 사용하였다.

<61> (a_3) 스티렌 함유 공중합체 수지

<62> 스티렌 75 중량부, 아크릴로니트릴 25 중량부에 탈이온수 120 중량부, 아조비스이소부티로니트릴 0.15 중량부, 트리칼슘포스페이트 0.4 중량부, 머캅탄계 연쇄이동제 0.2 중량부를 투입하고 실온에서 80 $^{\circ}\text{C}$ 까지 90 분 동안 승온시킨 후, 이 온도에서 180 분을 유지하여 SAN 공중합체 수지를 제조하였다. 제조된 상기 공중합체를 수세, 탈수, 건조하여 분말상태의 SAN 공중합체 수지를 사용하였다.

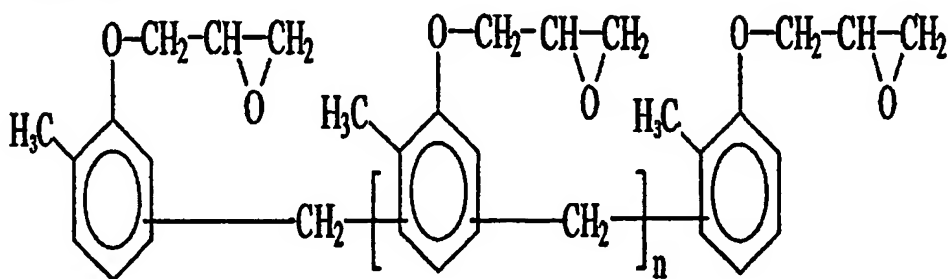
<63> (a₄) 폴리카보네이트 수지

<64> 중량평균 분자량(M_w)이 25,000인 선형 비스페놀-A 형 폴리카보네이트를 사용하였다.

<65> (B) 페놀수지 유도체

<66> (b₁) 하기식 8로 표시되는 국도 화학(주)의 YDCN-500-7P(상품명)를 사용하였다:

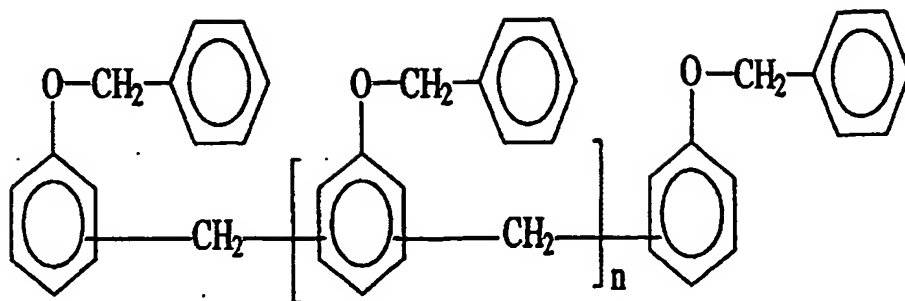
<67> 【화학식 8】



<68> 상기식에서 n 은 수평균 값이 2.3 이다.

<69> (b₂) 하기식 9로 표시되는 페놀수지 유도체를 사용하였다:

<70> 【화학식 9】



<71> 상기식에서 n 은 수평균 값이 3.4이다.

<72> 연화점 85 ℃의 노블락 수지(novolac resin) 50 g을 벤질 클로라이드

(benzyl chloride) 200 g, 이소프로판올(isopropanol) 150 g 및 물 20 ml의 혼합 용액에 녹인 후 온도를 70 ℃로 높였다. 상기 온도에서 100 g의 20 % NaOH 수용액을 1 시간 동안 첨가하면서 잘 저어 주었다. 반응을 2 시간 더 진행시킨 후 상온으로 식히고, 반응 용액 중 물 층은 버리고 유기 층을 분리한 후 여러 번 증류수로 씻어 주었다. 감압증류를 통해 남아있는 벤질 클로라이드와 용매를 제거한 후, 진공 오븐에서 건조시켜 사용하였다.

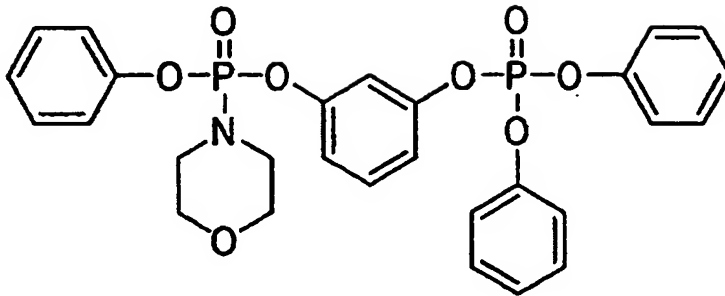
<73> (C) 인계화합물

<74> (c_1) 융점이 48 ℃인 트리페닐포스페이트(TPP)를 사용하였다.

<75> (c_2) 상온에서 점성 액체인 레조시놀 디포스페이트(RDP)를 사용하였다.

<76> (c_3) 하기식 10으로 표시되는 트리페닐 모폴리도 레조시놀 디포스페이트를 사용하였다:

<77> 【화학식 10】



<78> 실시예 1-12

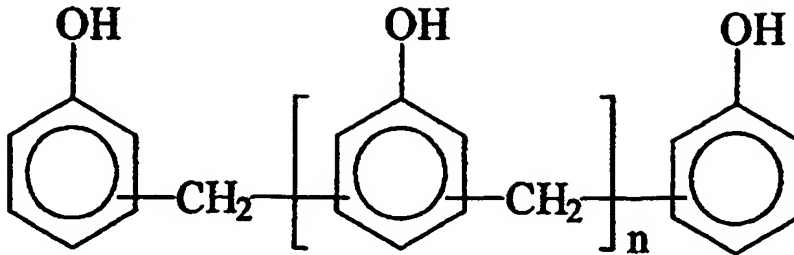
<79> 표 1에 기재된바와 같이 각 구성성분을 투입하여 통상의 이축 압출기를 이용하여 200~280 ℃의 온도에서 압출한 후, 압출물을 펠릿 형태로 제조하였다.

<80> 제조된 펠릿은 80 ℃에서 3 시간 건조 후 6 Oz 사출기에서 성형온도 220-280 ℃, 금형온도 40-80 ℃의 조건으로 사출하여 한계산소지수(limited oxygen index, LOI) 측정용 시편을 제조하였다. 한계산소지수는 ASTM D2863의 규격에 따라 측정하였다.

<81> 비교실시예 1-6

<82> 비교실시예 1, 3, 5에서는 페놀수지 유도체(B)를 사용하지 않았으며, 비교 실시예 2, 4, 6에서는 페놀수지 유도체(B) 대신에 하기식 11로 표시되는 선형 노블락 페놀수지(B')를 사용하였다:

<83> 【화학식 11】



<84> 상기식에서 n의 수평균 값은 5.2이다.

<85> 표 1에 기재된바와 같이 각 구성성분을 달리한 것을 제외하고는 실시예 1-12와 동일하게 시편을 제조하였다.

<86> 【표 1】

		성분										LOI
		A				B		B'	C			
		a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	b ₁	b ₂		c ₁	c ₂	c ₃	
실 시 예	1	100	-	-	-	10	-	-	15	-	-	36
	2	100	-	-	-	10	-	-	-	15	-	36
	3	100	-	-	-	10	-	-	-	-	15	35
	4	100	-	-	-	-	10	-	15	-	-	36
	5	100	-	-	-	-	10	-	-	15	-	34
	6	100	-	-	-	-	10	-	-	-	15	36
	7	-	70	30	-	10	-	-	15	-	-	35
	8	-	70	30	-	-	10	-	15	-	-	34
	9	-	70	30	-	10	-	-	-	15	-	34
	10	-	42	18	40	10	-	-	15	-	-	39
	11	-	42	18	40	-	10	-	15	-	-	36
	12	-	42	18	40	-	10	-	-	-	15	37
비 실 예	교 시 1	100	-	-	-	-	-	-	15	-	-	21
	2	100	-	-	-	-	-	10	15	-	-	27
	3	-	70	30	-	-	-	-	15	-	-	23
	4	-	70	30	-	-	-	10	15	-	-	29
	5	-	42	18	40	-	-	-	15	-	-	26
	6	-	42	18	40	-	-	10	15	-	-	30

<87> 실시예 1-12 및 비교실시예 1-6에서 제조된 수지의 한계산소지수를 상기 표 1에 나타내었다. 한계산소지수는 숫자가 클수록 연소가 계속 진행되는데 필요한 산소량이 많이 요구되는 것을 나타내며, 우수한 난연성을 가진다는 것을 의미한다. 실시예 1-12는 본 발명에 의한 페놀수지 유도체(B)를 사용한 경우이고, 비교 실시예 2, 4, 6은 페놀수지 유도체(B) 대신에 선형 노블락 페놀수지(B')를 사용한 것이고, 비교실시예 1, 3, 5는 페놀수지 유도체(B) 및 페놀수지(B')를 모두 사용하지 않은 경우이다.

<88> 상기 표 1의 결과로부터, 페놀수지 유도체를 첨가하면 페놀수지 유도체를 첨가하지 않은 경우 또는 페놀수지를 첨가한 경우보다 한계산소지수가 높게 나타났다. 따라서 우수한 난연성을 갖게 됨을 알 수 있다.

<89> 즉, 기초수지로 사용되는 열가소성 수지의 종류에 관계없이 연소시 차르(char) 생성량이 많은 페놀수지 유도체를 사용함으로써 열가소성 수지 조성물에 우수한 난연성을 부여할 수 있다. 특히 열가소성 수지 중에서 차르(char) 생성능력이 없거나 작은 수지에 페놀 수지 유도체를 적용하는 경우 더욱 우수한 효과를 얻을 수 있다.

【발명의 효과】

<90> 본 발명은 연소시 차르(char) 생성량이 많은 페놀수지 유도체를 인계화합물 난연제와 함께 사용함으로써 기초수지로 사용되는 열가소성 수지의 종류에 관계없이 난연성이 우수하며, 빛에 의한 변색 및 다른 고분자 수지와의 상용성 문제

가 발생하지 않는 동시에, 가공 및 연소시 다이옥신, 퓨란 또는 할로젠화 수소
가스와 같은 유독성 가스를 발생하지 않는 열가소성 수지조성물을 제공하는 효과
를 갖는다.

<9> 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의
하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역
에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

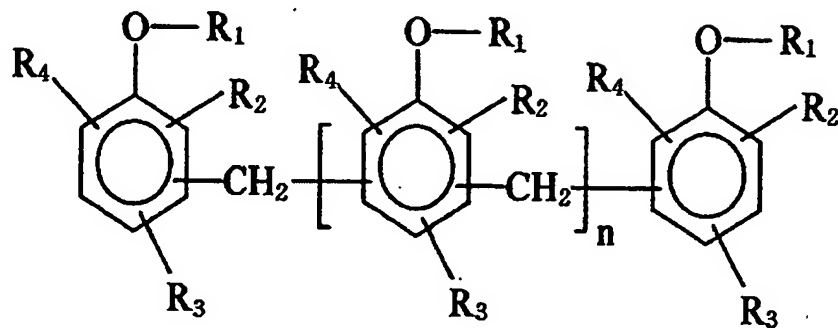
【특허청구범위】

【청구항 1】

(A) 열가소성 수지 100 중량부;

(B) 하기식 1로 표시되는 페놀수지 유도체 0.1-100 중량부; 및

[화학식1]



상기식에서 R_1 은 C_1-C_{34} 사이의 알킬기, 아릴기 또는 알킬기가 치환된 아릴기; 또는 산소(O), 질소(N), 인(P), 황(S) 등이 포함된 알킬기, 아릴기 또는 알킬기가 치환된 아릴기이고, R_2 , R_3 , R_4 는 서로 독립적으로 수소; C_1-C_{34} 사이의 알킬기, 아릴기 또는 알킬기가 치환된 아릴기; 또는 산소(O), 질소(N), 인(P), 황(S) 등이 포함된 알킬기, 아릴기, 알킬기가 치환된 아릴기이며, n 은 1-10,000 사이임.

(C) 인계 화합물 1-50 중량부;

로 이루어지는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지(A)는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지), 고무변성 폴리스티렌 수지(HIPS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 수지(ASA 수지), 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 수지 공중합체 수지(MBS 수지), 아크릴로니트릴-에틸아크릴레이트-스티렌 공중합체 수지(AES 수지), 폴리카보네이트 수지(PC), PE(폴리에틸렌), PP(폴리프로필렌), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 상기 수지들의 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 페놀수지 유도체(B)는 o-크레졸 노블락 에폭시 수지, 페놀 에폭시 수지 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지조성물.

【청구항 4】

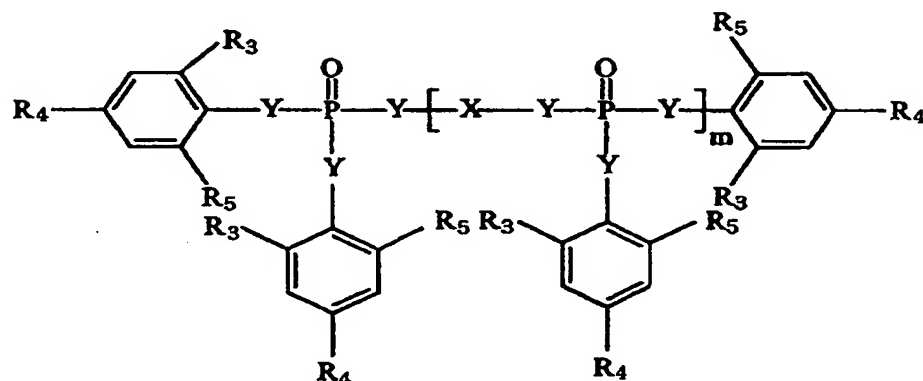
제1항에 있어서, 상기 인계 화합물(C)은 인산 에스테르계 화합물, 옥사 포스포란계 화합물, 카르복시 포스파이닉산 화합물, 인산 에스테르 모폴리드 화합

물, 포스파젠 화합물, 포스포아미데이트 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

【청구항 5】

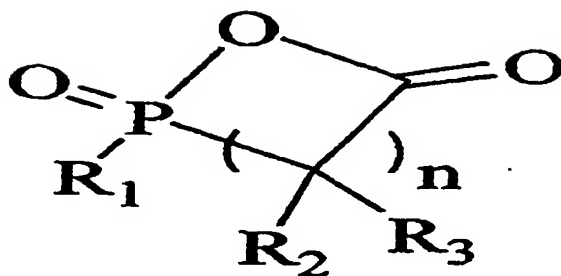
제1항에 있어서, 상기 인계화합물(C)은 하기식 2, 3, 4, 5, 6, 7의 구조를 갖는 화합물 중 선택된 1종이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

[화학식2]



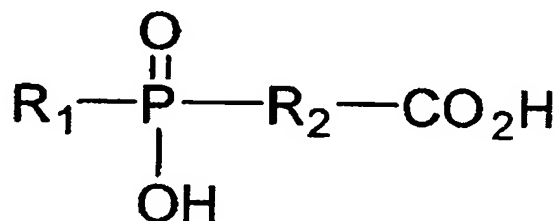
상기식에서 R₃, R₄, R₅는 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄의 알킬기이고; X는 C₆-C₂₀의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C₆-C₂₀의 아릴기로써 레소시놀, 히드로퀴놀, 비스페놀-A, 비스페놀-S등의 디알콜로부터 유도된 것이고; Y는 산소(O) 또는 질소(N)이며; m은 0 내지 4이고;

[화학식3]



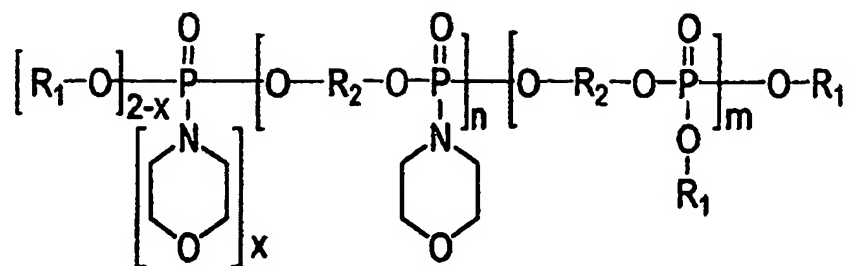
상기식에서 R₁은 수소, C₁-C₆의 알킬기 또는 C₆-C₁₅의 아릴기이고; R₂, R₃은 수소 또는 C₁-C₆의 알킬기이며; n은 1 내지 3이고;

[화학식4]



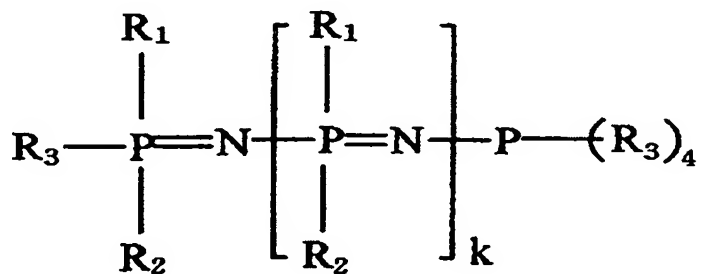
상기식에서 R₁은 수소, C₁-C₁₂의 알킬기, C₆-C₁₀의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C₇-C₁₅의 아릴기이며; R₂는 C₁-C₁₂의 알킬렌기, 고리구조 알킬렌기, C₆-C₁₂의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 아릴기이고;

[화학식5]

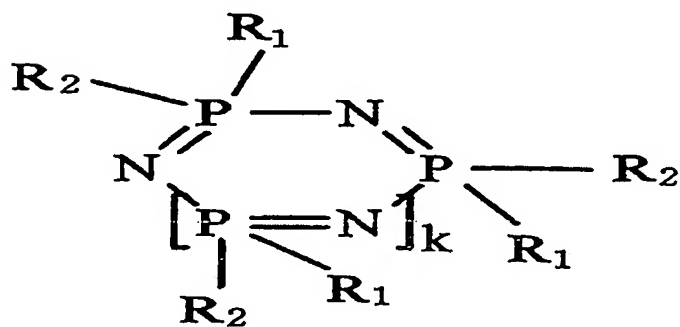


상기식에서 x 는 1 또는 2이고; R_1 은 C_6 - C_{20} 아릴 또는 알킬 치환된 C_6 - C_{20} 아릴기이고; R_2 는 C_6 - C_{30} 아릴 또는 알킬 치환된 C_6 - C_{30} 아릴기 유도체이며; n 과 m 은 각각 수평균 중합도를 나타내며, $n+m$ 의 평균값은 0에서 5이고; 그리고

[화학식6]



[화학식7]



상기식 6, 7에서, R_1 , R_2 , R_3 은 알킬기, 아릴기, 알킬 치환 아릴기, 아르알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아미노기 또는 히드록시기로부터 임의적으로 선택된 치환기를 나타내며; k 는 0 내지 10 의 정수임.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 수지 조성물이 열가소성 수지(A) 100 중량부에 대하여 적하방지제, 충격보강제, 무기물 첨가제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 안료 또는 염료를 0 내지 50 중량부 더 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

【청구항 7】

상기 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 수지 조성물로 제조한 성형물.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.